



TITLE:

Synthesis and Properties of Endohedral Fullerene C70 Encapsulating Two Chemical Species(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Rui, Zhang

CITATION:

Rui, Zhang. Synthesis and Properties of Endohedral Fullerene C70 Encapsulating Two Chemical Species. 京都大学, 2017, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2017-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k20393>

RIGHT:

許諾条件により本文は2018-03-22に公開

京都大学	博士 (工学)	氏名	張 銳
論文題目	Synthesis and Properties of Endohedral Fullerene C ₇₀ Encapsulating Two Chemical Species (二つの化学種を内包したフラーレン C ₇₀ の合成と性質)		
<p>本論文は、二つの化学種を内包したフラーレン C₇₀ の合成と性質に関する研究結果をまとめたものであり、序論を含む 6 つの章からなっている。</p> <p>序論では、本研究の背景、目的および内容について概説している。</p> <p>第一章では、様々な大きさの開口部をもつ開口 C₇₀ 誘導体の合成とその骨格に硫黄を組み込む新規骨格変換反応が確立された。すなわち、フラーレン C₇₀ とピリダジン誘導体との熱反応により、最も反応性の高い α 結合から開口部を構築し、二段階の反応より 13 員環開口部をもつ C₇₀ が合成された。しかし、その内部への水分子挿入は、高压高温条件 (9,000 atm, 120 °C) においてもほとんど確認されなかった。そこで、硫黄挿入反応による開口部の拡張反応をこの開口 C₇₀ に対して検討した結果、炭素原子が硫黄原子に置き換えられた開口チアフラーレン C₆₉S が得られることが見出された。</p> <p>第二章では、第一章で見出した硫黄を C₇₀ 骨格に組み込む反応を、その他のカルコゲンへ適用された。すなわち、酸素とセレンの挿入反応を開口 C₇₀ に対しての検討が行われた。その結果、セレンが C₇₀ 骨格に組み込まれた開口 C₆₉Se 誘導体は得られなかったが、開口オキサフラーレン C₆₉O 誘導体を得られ、その構造は単結晶 X 線構造解析により決定された。酸素原子によって置き換えられた炭素原子は開口 C₆₉S のものと同様であり、生成物は、硫黄体と類似した構造であることがわかった。そこで、ヘテロ原子が C₇₀ 骨格に組み込まれた効果を評価するために、開口 C₆₉S ならびに C₆₉O の CV, UV-vis 測定、ならびに理論計算が行われた。その結果、開口 C₆₉O は C₆₉S よりも狭い HOMO-LUMO ギャップをもち、より長波長の光を吸収することが示された。</p> <p>第三章では、これまでとは異なり、C₇₀ とピリダジン誘導体の熱反応において、β 結合で反応した生成物から、13 員環開口部をもつ β-C₇₀ 開口体が合成された。その開口部は α 由来のものよりも大きいことが理論計算により示唆された。実際に、9,000 気圧 120 °C の条件では 88% の内包率で水分子が内部に導入され、さらに、二段階の反応により開口部を完全に閉じることで H₂O@C₇₀ が合成された。内包された水分子は ¹H NMR において -27.1 ppm に鋭い一重線として観測され、C₇₀ ケージの強い遮蔽効果を反映している。その単結晶 X 線構造解析より、内包された水分子は C₇₀ ケージの中心から少しずれた位置でディスオーダーしており、ケージの中心に位置している C₆₀ の場合とは大きく異なる。これは、水一分子を内包しても C₇₀ の内部空間にはまだ余分な空間が残っていることを示す結果でもある。それを反映して、リサイクル HPLC での注意深い分析の結果、約 1% 程度ではあるが水分子を二分子内包した C₇₀ が生成していることが明らかとなった。¹H NMR において水二分子に対応するシグナルは -25.3 ppm に鋭い一重線として観測され、一分子の水の場合に比べて大きく低磁場側にシフト (1.9 ppm) していることが示された。これは、水素結合の効果によるものと推測され、水二分子はケージ内で二量体構造を取っているものと考えられる。理論計算によってもこの結論が支持されている。さらに、この水二量体間の水素結合の交換は、NMR のタイムスケールを超える速さでおこなわれていることが示された。このように、C₇₀ ケージの内部空間を利用することで、通常の方法では単離できない特殊な化学種の性質を調べることが可能であることが示された。</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	張 鋭
<p>第四章では、α-C_{70} 開口体に対しての HF 分子の挿入反応を検討した。HF は H_2O よりも体積が小さいと考えられ、理論計算においてもその挿入に必要な活性化エネルギーは H_2O より小さいことが示された。そのため、開口部は小さいがより高い収率で得られる α-13 員環開口体が HF の挿入には最適である。そこで、HF-Pyridine 試薬を HF 源として 9,000 気圧 120 °C の条件下で挿入反応が検討された。その結果、予想した HF を一分子内包したものに加えて、$H_2O \cdot HF$ 錯体と H_2O を内包した開口体がそれぞれ得られることが明らかとなった。一方で、HF-Pyridine を加えない条件では、やはり水分子の内包はほとんど確認されなかったことから、HF が H_2O の内包に影響を与えていることが明らかとなった。すなわち、最初に内包された HF 分子が、内側からの相互作用により、外部に存在する水分子の挿入に必要な活性化エネルギーを低下させていると示唆された。その後、二段階の反応により開口部を完全に閉じることで、$HF@C_{70}$、$(H_2O \cdot HF)@C_{70}$、$H_2O@C_{70}$ がそれぞれ合成された。$(H_2O \cdot HF)@C_{70}$ の構造は単結晶 X 線構造解析と NMR 測定により決定され、HF が水素結合のプロトンドナーであることが示された。さらに、140 °C の高温において HF と H_2O の 1H NMR のシグナルが変化しなかったことから、ケージ内部ではプロトンの交換が起きないことが明らかとされた。</p> <p>第五章では、有機化学的な手法により合成された H_2 ならびに H_2O を内包した C_{60} と H_2、D_2、H_2O、HF を内包した C_{70} に対して、窒素プラズマ法を利用した N 原子の挿入が試みられ、基底四重項 N 原子のこれら小分子に対する反応性が検証された。内包 C_{60} の場合では N 原子の内包は確認できなかったが、H_2 と D_2 を内包した C_{70} の場合では、N 原子挿入に対応するシグナルが ESR 測定より確認された。生成物は、$(H_2+N)@C_{70}$ の構造をもち、この場合では 9 本のシグナルが、$(D_2+N)@C_{70}$ の場合では 15 本のシグナルが観測され、窒素原子と水素分子が反応せずに、弱い相互作用をもって近接していることが示された。さらに、$(D_2+N)@C_{70}$ においては、APCI MS 分析により対応する分子イオンピークが観測され、確かに N 原子が $H_2@C_{70}$ と $D_2@C_{70}$ の内部に挿入されたことが確認された。すなわち、Wigner のスピン保存則より、N 原子は二重項の励起状態でのみ H_2 と反応し、NH_2 ラジカルが生成すると考えられるが、今回の反応条件においては、基底四重項の N 原子であるため、内包された H_2 分子とは反応しなかったとの結論づけられた。</p> <p>以上のように、本研究ではフラーレン C_{70} に対する骨格変換反応を基軸として、様々な大きさの開口部をもつ C_{70} 誘導体が合成された。さらに、一部の開口 C_{70} の反応性は、その C_{60} 類縁体と大きく異なることが明らかとなり、C_{70} 骨格に酸素や硫黄原子を組み込む新規骨格変換反応が見い出された。この手法をさらに発展させることで、新規ヘテロフラーレンの創製につながり、組み込まれたヘテロ原子によるフラーレンの物性制御と新しい機能の発現に期待がもたれる。また、C_{70} ケージに同時に二つの化学種を導入する手法が開発された。このような内包 C_{70} では、分子レベルで二つの化学種間の相互作用や化学反応を検証することができ、バルク状態の材料の性質との相関についての更なる理解につながることが期待される。本研究成果は、二つの分子をフラーレン内部の狭い空間に隔離する手法を開発したものであり、これまでにない分子システムとして基礎化学の発展に貢献するものである。</p>			

本論文は、二つの化学種を内包したフラーレン C_{70} を有機化学的な手法により合成し、得られた化合物の性質明らかにした研究結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. フラーレン C_{70} の最も曲率の高い α 結合を基点として、開口部を拡大する反応を適用することによって、13 員環開口部をもつ α - C_{70} 開口体が合成された。しかし、この開口体では、開口部の大きさが不十分であり、水分子を効率的に C_{70} 内部に導入できないことがわかった。そこで、硫黄挿入反応による開口部の拡張を検討した結果、予想された反応は進行せず、代わって、炭素原子が硫黄原子に置き換えられた開口チアフラーレン $C_{69}S$ が得られることが見い出された。

2. 上記の硫黄を C_{70} 骨格に組み込む反応を、他のカルコゲンに拡張した。その結果、セレンを組み込むことは出来なかったものの、酸素が炭素を同様に置換したオキサフラーレン $C_{69}O$ の開口体が得られることが見い出された。また、組み込まれたヘテロ原子がフラーレン骨格に与える影響が、CV、UV-vis 測定、ならびに理論計算より検討され、酸素置換体における LUMO 準位の低下と、HOMO-LUMO ギャップの減少による特徴的な長波長吸収をもつことが示された。

3. フラーレン C_{70} の β 結合から開口部を構築し、13 員環開口部をもつ β - C_{70} 開口体を合成した。この開口体では、水分子を二分子まで内包することができることが、高圧条件下の検討により明らかとなった。その後、開口部を有機反応により元通りに修復することで、 $H_2O@C_{70}$ ならびに $(H_2O)_2@C_{70}$ が初めて合成された。その結果、水二量体が初めて単離されたことになり、フラーレン骨格内部での水素結合に関する動的挙動が明らかにされた。

4. HF-Pyridine 試薬を HF 源として、 α - C_{70} 開口体に対しての HF 分子の挿入反応が検討された。その結果、HF を一分子内包したものに加えて、 $H_2O \cdot HF$ 錯体と H_2O を内包した開口体がそれぞれ得られ、これらの内包機構が提案された。開口部を修復することにより、これらの分子を内包した C_{70} が合成され、 C_{70} ケージ内部では $H_2O \cdot HF$ 錯体のプロトン交換は起きないことが示された。

5. $H_2@C_{70}$ に対して、窒素プラズマ法を利用した N 原子の挿入が検討された。その結果、これまで気相での実験でしか評価されなかった基底四重項 N 原子の反応性についての検証が可能となった。すなわち、 H_2 分子と基底状態の N 原子は反応せず、弱い相互作用を有する新しいラジカル種が創成されることが明らかとされた。

以上、本論文は、二つの化学種を内包したフラーレン C_{70} の合成と性質に関する研究結果についてまとめたものであり、フラーレンを基盤とする機能性材料の基礎・応用の両面においてだけでなく、単分子の物理化学分野においても学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 29 年 2 月 22 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。